

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227722

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 63/02             | N L K | 7211-4 J |     |        |
| B 2 9 C 47/00             |       | 7717-4 F |     |        |
| C 0 8 G 63/60             | N P S | 7211-4 J |     |        |
| 64/06                     | N P T | 8933-4 J |     |        |
| 69/32                     | N S T | 9053-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数11(全 5 頁) 最終頁に続く

|              |                    |          |  |
|--------------|--------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平3-124977        | (71) 出願人 | 590000433<br>ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト<br>ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア<br>ム・マイン (番地無し) |
| (22) 出願日     | 平成3年(1991)4月26日    | (72) 発明者 | デトレフ、フランク<br>ドイツ連邦共和国エルレンゼー、アンネ -<br>フランク - シュトラーセ、18                |
| (31) 優先権主張番号 | P 4 0 1 3 5 7 4, 8 | (74) 代理人 | 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)  |
| (32) 優先日     | 1990年4月27日         |          |  |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (D E)          |          |  |

(54) 【発明の名称】 シート状成形物およびその製法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 液晶性溶融物の特定の問題である点状形態的変化と呼ぶことができ且ついかなる場合にも通常の溶融濾過によっては除去できない粒子の形態の種類の流れ不整を解決する。

【構成】 押出機およびその後のダイによる溶融押出によってシート状成形品を製造するにあたり、液晶性重合体の溶融物を押出機とダイとの間のラインに挿入された溶融濾過器中で液晶溶融温度よりも実質的に高い温度で高温溶融濾過に付すことによって、 $1\text{ cm}^3$  当たり  $1 \times 10^{-1}$  個未満、好ましくは  $2 \times 10^{-2}$  個未満の流れ不整を含有するシート状成形品を得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性溶融物において加工可能な液晶性重合体から作られ、 $1\text{ cm}^3$  当たり  $1 \times 10^{-1}$  個未満、好ましくは  $2 \times 10^{-2}$  個未満の流れ不整を含有することを特徴とするシート状成形物。

【請求項2】 主成分として、下記種類の反復構成単位  $-X-Ar-$

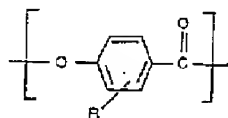
〔式中、Xは下記種類の1個以上の官能基： $-COO-$ （エステル）、 $-OCOO-$ （カーボネート）、 $-CONH-$ （アミド）、 $= (CO)_2 N-$ （イミド）を表わし、Arは下記種類の1個以上の芳香族単位：フェニレン、ナフチレンまたは下記スキーム

$Ar_1-Ar_2$  または  $Ar_1-Y-Ar_2$

〔式中、Yは下記基： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$  または炭素数6までの脂肪族炭化水素の1つであり、 $Ar_1$  および  $Ar_2$  は上記種類の同一または異種の芳香族単位であるか、これらの芳香族単位のそれら自身の組み合わせである〕に従ってこれらの2個の単位の組み合わせによって形成できる単位を表わす〕の液晶性重合体を含有する、請求項1に記載の成形物。

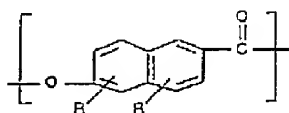
【請求項3】 主成分が、反復構成単位 I および II（I は式

【化1】



であり、IIは式

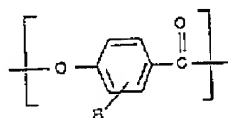
【化2】



であり、そして上記ポリエステルが成分 I 10～90 モル%および成分 II 10～90 モル%を含有し且つ 350℃未満、好ましくは 325℃未満、特に好ましくは 300℃未満で液晶性溶融物を調製することができ、基 R は水素である）の液晶重合体である、請求項1に記載の成形物。

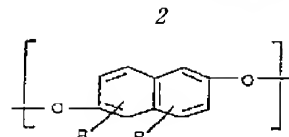
【請求項4】 上記成形物において、主成分が、反復構成単位 I、II および III（I は式

【化3】



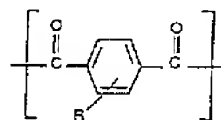
であり、IIは式

【化4】



であり、III は式

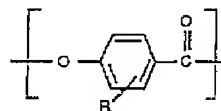
【化5】



であり、そして上記ポリエステルが成分 I 30～70 モル%を含有し且つ 350℃未満、好ましくは 325℃未満、特に好ましくは 300℃未満で液晶性溶融物を調製することができ、基 R は水素である）の液晶重合体である、請求項1に記載の成形物。

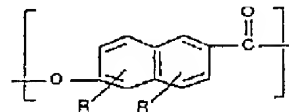
【請求項5】 上記成形物において、主成分が、反復構成単位 I、II、III、IV および V（I は式

【化6】



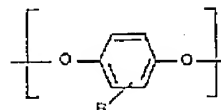
であり、IIは式

【化7】



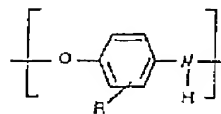
であり、III は式

【化8】



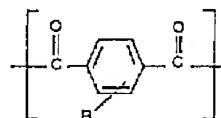
であり、IVは式

【化9】



であり、Vは式

【化10】



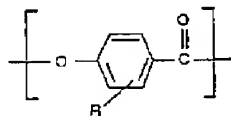
であり、そして上記ポリエステルが成分 I 30～70 モル%を含有し且つ 350℃未満、好ましくは 325℃未満、特に好ましくは 300℃未満で液晶性溶融物を調製することができ、基 R は水素である）の液晶重合体

3

ある、請求項1に記載の成形物。

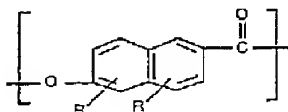
【請求項6】上記成形物において、主成分が、反復構成単位I、II、III、IVおよびV（Iは式

【化11】



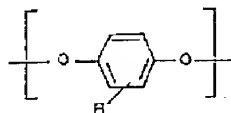
であり、IIは式

【化12】



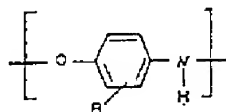
であり、IIIは式

【化13】



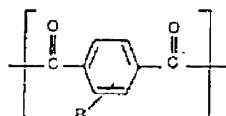
であり、IVは式

【化14】



であり、Vは式

【化15】



であり、そして上記ポリエステルが成分II 30～70モル％を含有し且つ350℃未満、好ましくは325℃未満、特に好ましくは300℃未満で液晶性溶融物を調製することができ、基Rは水素である）の液晶重合体である、請求項1に記載の成形物。

【請求項7】芳香族単位が一置換またはポリ置換であり、置換基は炭素数1～20のアルキルまたはアリール基またはハロゲンであり、アルキルまたはアリール基は或いはそれら自身部分的または完全にハロゲン化され、或いは-O-、-S-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-などの官能基を介して重合体主鎖の芳香族単位に結合されている、請求項2ないし6のいずれか1項に記載の成形物。

【請求項8】厚さ5～1000μm、好ましくは10～500μm、特に好ましくは20～200μmを有するフィルムの形態を有する、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の成形物。

【請求項9】押出機およびその後のダイによる溶融押出によって請求項1ないし8のいずれか1項に記載の成形

4

物を製造するにあたり、液晶性重合体の溶融物を押出機とダイとの間のラインに挿入された溶融濾過器中で液晶溶融温度よりも実質的に高い温度で高温溶融濾過に付すことを特徴とする成形物の製法。

【請求項10】高温溶融濾過を液晶溶融温度よりも30～150℃、好ましくは40～100℃高い温度で行う、請求項9に記載の方法。

【請求項11】高温溶融濾過を温度300～410℃、好ましくは330～400℃で行う、請求項9または10に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】本発明は、溶融物において加工できる液晶性重合体から作られたシート状成形物および押出による製法に関する。

【0001】溶融物から加工できる液晶性重合体は、既知であり且つ「重合体液晶(Polymer Liquid Crystals)」(シフェリ、クリグバウム、メイヤー、アカデミック・プレス、1982年)および「高モジュラス重合体(High Modulus Polymers)」(ザカリアデス、ポルター、マルセル・デッカ・インコーポレーテッド、1988年)

20

に記載されている。上記種類の重合体は、通常、完全芳香族ポリエステル、例えば、ポリエステルカーボネート、ポリエステルアミド、ポリエステルイミドおよび同様の重合体またはこれらのシステムをベースとするブロックを有するブロック重合体である。液晶溶融物の存在を検出できる既知の測定法は、関連文献にも記載されている偏光顕微鏡測定法である。

【0002】液晶性溶融物は、それらの中の重合体主鎖の分子配向が各種の方法、例えば、機械的方法により、または電界または磁界を印加することにより特に単純な方法で達成でき、このことは1以上の好ましい配向で強く増大された機械的性質を有する成形物を得ることを可能にする。液晶性重合体のこの挙動は、射出成形法による更なる加工に重要であるが、繊維およびフィルムの製造にも特に好適にさせる。液晶性重合体の溶融物を例えば通常のフィルム押出ユニットのシートダイから押し出すならば、ダイからの溶融物の高い引取速度により更に強化できる機械方向(MD)の重合体の配向は、既に観察できる。米国特許第4,161,470号明細書は、

30

液晶性重合体、例えば、ヒドロキシ安息香酸とヒドロキシナフトエ酸とから生成される重縮合物を押し出して繊維およびフィルムを与えることを記載している。液晶性重合体の押出の場合の特定の問題は、点状形態の変化と呼ぶことができ且ついかなる場合にも通常の溶融濾過によっては除去できない粒子の形態の種類の流れ不整(flow irregularity)が非常にしばしば観察されることである。液晶性重合体の配向時に、これらの流れ不整は、繰り返して薄い場所の原因、極端な場合にはフィルムの場合には穴の原因、繊維の場合には破壊の原因である。これらの流れ不整は、かくて弱いか潜在的な破壊点の存在に

40

50

いずれにしても長い引裂強度を更に強化する。機械的性質に加えて、電気的性質およびバリアー特性は、流れ不整によって実質上影響される。

【0003】本発明の目的は、流れ不整の数を有意に減少するか完全に防止し、かくて液晶性重合体の押出における生産安定性を増大し且つ液晶性重合体から製造される成形物の製品特性および一定性を改善することにある。

【0004】この目的は、特性的特徴が $1\text{cm}^3$  当たり $1 \times 10^{-1}$  個未満の流れ不整を含有するものである初めに述べた種類の成形物によって達成される。

【0005】本発明の文脈においては、流れ不整は、前に既述の点状形態的变化を意味すると理解される。 $1\text{cm}^3$  当たり $1 \times 10^{-1}$  個の流れ不整は、厚さ $50\mu\text{m}$ を有するフィルムの場合に $1\text{m}^2$  当たり約5個の流れ不整に対応する。

【0006】液晶性重合体は、特に下記種類の反復構成単位 (building block)

—X—Ar—

〔式中、Xは下記種類の1個以上の官能基： $-\text{COO}-$  (エステル)、 $-\text{OCOO}-$  (カーボネート)、 $-\text{CONH}-$  (アミド)、 $=\text{(CO)}_2\text{N}-$  (イミド)を表わし、Arは下記種類の1個以上の芳香族単位：フェニレン、ナフチレンまたは下記スキーム

$\text{Ar}_1-\text{Ar}_2$  または  $\text{Ar}_1-\text{Y}-\text{Ar}_2$

〔式中、Yは下記基： $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  または炭素数6までの脂肪族炭化水素の1つであり、 $\text{Ar}_1$  および  $\text{Ar}_2$  は上記種類の同一または異種の芳香族単位であるか、これらの芳香族単位のそれら自身の組み合わせである)に従ってこれらの2個の単位の組み合わせによって形成できる単位を表わす〕からなる。

【0007】更に、芳香族単位は、追加的に一置換またはポリ置換であることができ、好適な置換基は炭素数1～20のアルキルまたはアリール基またはハロゲンである。更に、アルキルまたはアリール基は、それら自身部分的または完全にハロゲン化でき、或いは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ などの官能基を介して重合体主鎖の芳香族単位に結合できる。上記リストは、例であって、本発明を限定するものではない。

【0008】本発明の文脈で特に好ましい液晶性重合体は、本質上2個の単位IおよびII、4-オキシ安息香酸

基および6-オキシ-2-ナフトエ酸基からなる完全芳香族ポリエステル (DE-A第2,844,817号明細書に詳述)である。

【0009】 $1\text{cm}^3$  当たり $1 \times 10^{-1}$  個の流れ不整を含有し且つ上記液晶性重合体を含む本発明に係る種類の成形物は、液晶性重合体の溶融物を液晶溶融温度よりも実質上高い温度で高温溶融濾過に付すことによって製造する。液晶溶融温度よりも $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 高い温度は、実質上より高い温度とみなされる。液晶溶融温度は、各種の重合体の場合に異なる。好ましい液晶性重合体の場合には、それは、 $250 \sim 370^\circ\text{C}$ の範囲内である。

【0010】本発明によれば、高温溶融濾過は、溶融濾過器中で温度 $300 \sim 410^\circ\text{C}$ 、好ましくは $330 \sim 400^\circ\text{C}$ において行う。驚異的なことに、上記プロセス後、重合体の点状形態的变化の形態の流れ不整または他の点状不整は、もはや観察できないことが見出された。驚異的なことに、それから生ずる高溶融温度は、更にダイ中での液晶性重合体上への望ましくない付着物 (凍結物)の形成なしにダイ温度の有意の低下を可能にする。例示的態様フィルムを通常のフラットフィルム押出ユニットで溶融押出によってヘキスト・セラニーズ・コーボレーションからの液晶ポリエステルベクトラ (Vectra<sup>®</sup>) A900、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とから生成される完全芳香族重縮合物から製造した。この目的で、直径30cmのスクリュウおよび幅330mmのフラットフィルムダイおよびオリフィス0.5mmのダイギャップを有する押出機を使用した。平均孔径 $15\mu\text{m}$ を有する溶融濾過器を押出機とダイとの間のラインに挿入した。押出前に、液晶性重合体を $140^\circ\text{C}$ で約1時間乾燥した。可能なダイ温度をフィルムの目視評価によって測定した。下部ダイ温度は、ダイギャップにおける重合体の凍結物 (付着物)がまだ観察できない温度である一方、上部ダイ温度はフィルムが均一のフィルム表面で、即ち、超構造なしに依然として得られる値を示す。3つの試験の結果 (或るものは溶融濾過器なしであり、そして或るものは上記のように挿入された溶融濾過器のあるものであるが異なる濾過器温度でのもの)を下記表に表示する。

【0011】

| 試料<br>No. | 溶融<br>濾過器 | 濾過器<br>温度<br>℃ | 下部ダイ<br>温度<br>℃ | 上部ダイ<br>温度<br>℃ | 膜厚<br>$\mu\text{m}$ | 流れ<br>不整<br>数/ $\text{m}^2$ |
|-----------|-----------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|
| 1         | なし        | —              | 280             | 300             | 50                  | 50                          |
| 2         | あり        | 300            | 280             | 300             | 50                  | 55                          |
| 3         | あり        | 350            | 240             | 300             | 50                  | <1                          |

## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 弁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 73/16              | NTK  | 8830-4 J |     |        |
| C 0 8 J 5/18               | CFD  | 8517-4 F |     |        |
| C 0 9 K 19/38              |      | 6742-4 H |     |        |
| // C 0 9 K 19/02           |      | 6742-4 H |     |        |
| B 2 9 K 67:00              |      | 4 F      |     |        |
| 69:00                      |      | 4 F      |     |        |
| 77:00                      |      | 4 F      |     |        |
| B 2 9 L 7:00               |      | 4 F      |     |        |
| C 0 8 L 67:00              |      | 8933-4 J |     |        |
| 69:00                      |      | 8416-4 J |     |        |
| 77:00                      |      | 9053-4 J |     |        |
| 79:00                      |      | 8830-4 J |     |        |